

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
OMURA )  
Serial No.: to be assigned )  
Filed: November 21, 2003 )  
For: Low Alloy Steel )

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

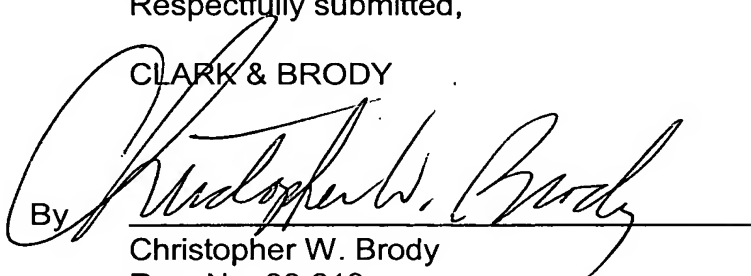
Sir:

Applicant for the above-identified application, by his attorney, hereby claims the priority date under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-093788, filed March 29, 2002 and acknowledged in the Declaration of the subject application. A certified copy of Application is attached.

Respectfully submitted,

CLARK & BRODY

By

  
Christopher W. Brody  
Reg. No. 33,613

1750 K Street, NW, Suite 600  
Washington, DC 20006  
Telephone: 202-835-1111  
Facsimile: 202-835-1755  
Docket No.: 12049-0014  
Date: November 21, 2003

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 3月29日

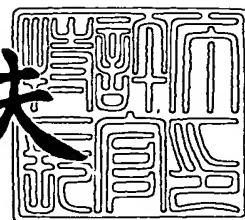
出願番号  
Application Number: 特願2002-093788  
[ST. 10/C]: [JP2002-093788]

出願人  
Applicant(s): 住友金属工業株式会社

2003年10月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3083883

【書類名】 特許願

【整理番号】 49721S2168

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 38/22

【発明の名称】 低合金鋼

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号  
住友金属工業株式会社内

【氏名】 大村 朋彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002118

【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083585

【弁理士】

【氏名又は名称】 穂上 照忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100103481

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 道雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009519

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710230

【包括委任状番号】 9711249

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】 低合金鋼

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

質量%で、C: 0.2~0.55%、Si: 0.05~0.5%、Mn: 0.1~1%、S: 0.0010~0.01%、O (酸素): 0.0010~0.01%、Al: 0.005~0.05%、Ca: 0.0003~0.007%、Ti: 0.005~0.05%、Cr: 0.1~1.5%、Mo: 0.1~1%、Nb: 0.005~0.1%を含み、残部はFe及び不純物から成り、不純物中のPが0.03%以下、Nが0.015%以下の化学組成で、内核がAl-Ca系の酸硫化物で、且つその外殻がTiの炭窒化物、Nbの炭窒化物、Ti-Nb系の炭窒化物から選択される1種以上の炭窒化物で構成される長径が7  $\mu$ m以下の複合介在物を0.1 mm<sup>2</sup> あたり10個以上含む低合金鋼。

## 【請求項 2】

質量%で、C: 0.2~0.55%、Si: 0.05~0.5%、Mn: 0.1~1%、S: 0.0010~0.01%、O (酸素): 0.0010~0.01%、Al: 0.005~0.05%、Ca: 0.0003~0.007%、Ti: 0.005~0.05%、Cr: 0.1~1.5%、Mo: 0.1~1%、Nb: 0.005~0.1%を含み、更にV: 0.03~0.5%、B: 0.0001~0.005%、Zr: 0.005~0.10%から選択される1種以上を含有し、残部はFe及び不純物から成り、不純物中のPが0.03%以下、Nが0.015%以下の化学組成で、内核がAl-Ca系の酸硫化物で、且つその外殻がTiの炭窒化物、Nbの炭窒化物、Zrの炭窒化物、Ti-Nb系の炭窒化物、Ti-Zr系の炭窒化物、Nb-Zr系の炭窒化物及びTi-Nb-Zr系の炭窒化物から選択される1種以上の炭窒化物で構成される長径が7  $\mu$ m以下の複合介在物を0.1 mm<sup>2</sup> あたり10個以上含む低合金鋼。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、低合金鋼に関し、特に、酸性環境中で優れた耐孔食性を有し、そのために孔食を起点とする応力腐食割れの発生を抑えることができる低合金鋼に関する。より詳しくは、孔食や応力腐食割れに対して大きな抵抗性を有するために過酷な酸性環境での使用に耐え、油井やガス井用のケーシングやチュービング、掘削用のドリルパイプ、ドリルカラーやサッカークラッド、更には、石油プラント用配管等の素材として好適な低合金鋼に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年のエネルギー事情の逼迫に伴い、これまで敬遠されてきた硫化水素や炭酸ガス等の腐食性のガスを多く含む過酷な酸性環境下にある原油や天然ガスを活用せざるを得ない情勢となってきた。上記酸性環境における原油や天然ガスの掘削、輸送及び貯蔵には、耐孔食性や耐応力腐食割れ性（以下、応力腐食割れを SCC という）を有する鋼が要求される。なお、硫化水素を含む環境中での SCC は、特に硫化物応力割れ（以下、SSC という）と称される。

#### 【0003】

又、油井やガス井の深井戸化、輸送効率の向上や低コスト化のために、鋼に対して高い強度が要求されている。しかし、一般に高強度鋼ほど SSC は発生し易くなる。このため、高強度鋼には更なる耐 SSC 性向上が求められている。

#### 【0004】

鋼管をはじめとする各種低合金鋼材に生じる孔食や SCC、SSC を防止するために、従来以下のような検討がなされてきた。

#### 【0005】

孔食や孔食を起点とする SCC の発生防止のために、鋼を高純度化することが行われてきた。しかし、不純物元素の極低減化やタンディッシュヒーター等の設備を用いた介在物除去の手法には限界があり、更に、製鋼コストのアップをもたらす望ましくない。

#### 【0006】

又、SSC の発生防止のために、①鋼を高純度化する、②マルテンサイト相を多く含有する組織とする、③細粒組織とする、④高温焼戻し熱処理する、等の

鋼材の組織を改善することが行われてきた。しかし、鋼中に粗大な非金属介在物が存在する場合にはその介在物を起点として孔食が発生し、この結果、前記孔食を起点とする SSC が誘発されることが少なくない。このため、粗大な非金属介在物を含む鋼の場合には、上記した鋼材の組織改善も必ずしも十分とはいえなかった。

#### 【0007】

特開 2001-131698 号公報には、Ti 系炭窒化物が孔食発生の起点となり、SSC を誘発することが指摘されている。Ti は多くの場合、細粒化や高強度化の目的で低合金鋼に添加されている。上記の Ti 系炭窒化物はそれ自体は酸環境において不溶性であるが、高い耐食性と高い導電性を有することからマトリックス（素地）と接触して水溶液中に浸漬されるとカソードサイトとして働き、周囲のマトリックスの腐食を促進する。上記公報では、孔食の発生し易さは Ti 系炭窒化物の大きさに依存することが指摘されており、孔食の発生を抑制する方法として窒素の低減及びタンディッシュヒーターによる介在物浮上除去が提案されている。しかし、この公報で提案された技術をもってしても孔食の発生を十分に防止できるとは言い難く、且つ溶製時のコストアップを免れない。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたもので、その目的は、介在物を起点とする孔食の発生を防止し、それによって孔食を起点とする SSC を誘発することがない、耐孔食性に優れた低合金鋼を提供することである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、下記（１）及び（２）に示す低合金鋼にある。

#### 【0010】

（１）質量％で、C：0.2～0.55％、Si：0.05～0.5％、Mn：0.1～1％、S：0.0010～0.01％、O（酸素）：0.0010～0.01％、Al：0.005～0.05％、Ca：0.0003～0.007％、Ti：0.005～0.05％、Cr：0.1～1.5％、Mo：0.1～

1%、Nb: 0.005~0.1%を含み、残部はFe及び不純物から成り、不純物中のPが0.03%以下、Nが0.015%以下の化学組成で、内核がAl-Ca系の酸硫化物で、且つその外殻がTiの炭窒化物、Nbの炭窒化物、Ti-Nb系の炭窒化物から選択される1種以上の炭窒化物で構成される長径が7 $\mu$ m以下の複合介在物を0.1mm<sup>2</sup>あたり10個以上含む低合金鋼。

#### 【0011】

(2) 質量%で、C: 0.2~0.55%、Si: 0.05~0.5%、Mn: 0.1~1%、S: 0.0010~0.01%、O(酸素): 0.0010~0.01%、Al: 0.005~0.05%、Ca: 0.0003~0.007%、Ti: 0.005~0.05%、Cr: 0.1~1.5%、Mo: 0.1~1%、Nb: 0.005~0.1%を含み、更にV: 0.03~0.5%、B: 0.0001~0.005%、Zr: 0.005~0.10%から選択される1種以上を含有し、残部はFe及び不純物から成り、不純物中のPが0.03%以下、Nが0.015%以下の化学組成で、内核がAl-Ca系の酸硫化物で、且つその外殻がTiの炭窒化物、Nbの炭窒化物、Zrの炭窒化物、Ti-Nb系の炭窒化物、Ti-Zr系の炭窒化物、Nb-Zr系の炭窒化物及びTi-Nb-Zr系の炭窒化物から選択される1種以上の炭窒化物で構成される長径が7 $\mu$ m以下の複合介在物を0.1mm<sup>2</sup>あたり10個以上含む低合金鋼。

#### 【0012】

以下、上記の(1)及び(2)の低合金鋼に係る発明をそれぞれ(1)の発明及び(2)の発明という。

#### 【0013】

(1)及び(2)の発明におけるTiの炭窒化物、Nbの炭窒化物及びTi-Nb系の炭窒化物、並びに、(2)の発明におけるZrの炭窒化物、Ti-Zr系の炭窒化物、Nb-Zr系の炭窒化物及びTi-Nb-Zr系の炭窒化物をまとめて「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」と括弧付きで表現することとする。

#### 【0014】

同様に、(1)及び(2)の発明におけるAl-Ca-Ti系の複合介在物、Al-Ca-Nb系の複合介在物及びAl-Ca-Ti-Nb系の複合介在物、



並びに、(2)の発明におけるAl-Ca-Zr系の複合介在物、Al-Ca-Ti-Zr系の複合介在物、Al-Ca-Nb-Zr系の複合介在物及びAl-Ca-Ti-Nb-Zr系の複合介在物をまとめて「Al-Ca-Ti-Nb-Zr系の複合介在物」と括弧付きで表現することとする。

#### 【0015】

介在物の「長径」は任意に5視野観察し、各視野における最大寸法を平均した値を指す。

#### 【0016】

本発明者らは、前記した課題を達成するために、介在物の微細分散化、なかでも「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の微細分散化のための技術について種々検討した。すなわち、異種の介在物を予め微細分散させて「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の生成核とし、「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を微細分散させるための数多くの実験を行った。その結果、下記(a)及び(b)の知見を得た。

#### 【0017】

(a) Al-Ca系の酸硫化物はTi、Nb及びZrの吸収核として作用する。したがって、Al-Ca系の酸硫化物を微細分散させることにより粗大な「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の生成が防止できる、すなわち、「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を微細分散させることができることとなる。

#### 【0018】

(b) 「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」が微細分散すれば耐孔食性が向上する。

#### 【0019】

(1)及び(2)の発明は、上記(a)及び(b)の知見に基づいて完成されたものである。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の各要件について詳しく説明する。なお、各元素の含有量の「%」表示は「質量%」を意味する。

##### (A) 鋼材の化学組成

C : 0.2 ~ 0.55 %

Cは、焼入れ性を高め、強度を向上させるのに有効な元素であり、0.2 %以上含有させる必要がある。しかし、Cの含有量が0.55 %を超えると焼割れ感受性が高くなり、更に、靱性も低下する。したがってCの含有量を0.2 ~ 0.55 %とした。

【0021】

Si : 0.05 ~ 0.5 %

Siは、脱酸に必要な元素であり、十分な脱酸効果を得るためには0.05 %以上含有させる必要がある。しかし、その含有量が0.5 %を超えると靱性や耐SSC性の低下を招く。このため、Siの含有量を0.05 ~ 0.5 %とした。好ましい含有量の範囲は0.05 ~ 0.35 %である。

【0022】

Mn : 0.1 ~ 1 %

Mnは、鋼の焼入れ性を高める作用を有する元素であり、この効果を得るためには0.1 %以上の含有量が必要である。しかし、Mnの含有量が2 %を超えると粒界に偏析して靱性や耐SSC性の低下を招く。したがって、Mnの含有量を0.1 ~ 1 %とした。好ましい含有量の範囲は0.1 ~ 0.5 %である。

【0023】

S : 0.0010 ~ 0.01 %

Sは、Ca、Al、O（酸素）とともに微細なAl-Ca系酸硫化物を形成し、周囲に「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を生成させ、間接的に粗大な「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の生成を抑制する作用を有する。この効果を得るためには0.0010 %以上の含有量が必要である。しかし、Sの含有量が0.01 %を超えると耐孔食性や耐SSC性の低下が著しくなる。したがって、Sの含有量を0.0010 ~ 0.01 %とした。

【0024】

O（酸素） : 0.0010 ~ 0.01 %

Oは、Ca、Al、Sとともに微細なAl-Ca系酸硫化物を形成し、周囲に「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を生成させ、間接的に粗大な「Ti-Nb-

「Zr系の炭窒化物」の生成を抑制する作用を有する。この効果を得るためには0.0010%以上の含有量が必要である。しかし、Oの含有量が0.01%を超えると耐孔食性や耐SSC性の低下が著しくなる。したがって、Oの含有量を0.0010~0.01%とした。

#### 【0025】

Al: 0.005~0.05%

Alは鋼の脱酸に必要な元素であり、含有量が0.005%未満ではその効果が得難い。一方、0.05%を超えて含有させてもその効果は飽和し、かつ粗大なAl系酸化物が多く生成し靱性の低下を招く。このため、Alの含有量を0.005~0.05%とした。なお、本明細書でいうAlとはいわゆる「sol. Al（酸可溶Al）」のことを指す。

#### 【0026】

Ca: 0.0003~0.007%

Caは本発明において重要な元素である。Caを含有させることにより微細なAl-Ca系酸硫化物が生成し、周囲に「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を生成させ、間接的に粗大な「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の生成を抑制して耐孔食性や耐SSC性、耐SSC性を向上させる。しかし、Caの含有量が0.0003%未満では添加効果に乏しい。一方、Caを0.007%を超えて含有させるとAl-Ca系酸硫化物自身が粗大化して孔食の起点となる。このため、Caの含有量を0.0003~0.007%とした。

#### 【0027】

Ti: 0.005~0.05%

Tiは、鋼中の不純物である窒素を炭窒化物として固定する。これにより結晶粒微細化や析出強化による高強度化に効果的である。更に、Bを含有させた鋼では、B窒化物の生成を抑制してBによる焼入れ性向上を助長する作用を有する。これらの効果を得るにはTiを0.005%以上含有させる必要がある。一方、Tiの含有量が0.05%を超えると、たとえ上記の範囲のCaを含有させた場合であっても粗大な「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」が生成して孔食の起点となる。したがって、Tiの含有量を0.005~0.05%とした。なお、好ま

しい含有量の範囲は0.005～0.03%である。

【0028】

Cr: 0.1～1.5%

Crは焼入れ性を上げるとともに焼戻し軟化抵抗を高めて高温焼戻しを可能にし、耐SSC性を向上させる。この効果はCrの含有量が0.1%以上の場合に得られる。しかし、Crを1.5%を超えて含有させても前記の効果は飽和し、コストが嵩むばかりである。したがって、Crの含有量を0.1～1.5%とした。

【0029】

Mo: 0.1～1%

Moは焼入れ性を向上させるとともに、焼戻し軟化抵抗を高めて高温焼戻しを可能にし、耐SSC性を向上させる。しかし、その含有量が0.1%未満では十分な効果が得られない。一方、Moの含有量が1%を超えると、焼戻し時に針状のMo炭化物が析出して靱性や耐SSC性の低下を招く。したがって、Moの含有量を0.1～1%とした。

【0030】

Nb: 0.005～0.1%

Nbは「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を形成し、ピーニング効果によって組織を微細化する作用を有する。しかし、その含有量が0.005%未満では添加効果に乏しい。一方、0.1%を超えて含有させても上記の効果は飽和し、コストが嵩むばかりである。したがって、Nbの含有量を0.005～0.1%とした。

【0031】

不純物元素としてのP及びNについては、その含有量を下記のとおり規定する。

【0032】

P: 0.03%以下

Pは不純物として鋼中に不可避免的に存在し、活性溶解して耐孔食性を低めたり、粒界に偏析して靱性や耐SSC性を低下させる。特にその含有量が0.03%

を超えると、耐孔食性、靱性や耐SSC性の低下が著しくなる。したがって、Pの含有量を0.03%以下とした。なお、Pの含有量はできるだけ低くすることが望ましい。

#### 【0033】

N: 0.015%以下

Nは不純物として鋼中に不可避免的に存在する元素である。その含有量が0.015%を超えると、粗大な「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」が生成して孔食の起点となる。したがって、Nの含有量を0.015%以下とした。なお、Nの含有量はできるだけ低くすることが望ましい。

#### 【0034】

上記の化学組成を満たすことによって、(1)の発明に係る低合金鋼の化学組成が得られる。一方、上記の成分元素に加え、必要に応じて以下に述べるVからZrまでの元素のうちから選ばれる1種以上を含むことで、(2)の発明に係る低合金鋼の化学組成が得られる。VからZrまでの元素は、いずれも鋼の強度向上に寄与する。

#### 【0035】

V: 0.03~0.5%

Vは添加しなくてもよい。添加すれば、焼戻し時に微細な炭化物として析出して焼戻し軟化抵抗を高めるので高温焼戻しが可能となり、耐SSC性が改善する。この効果を確実に得るには、Vは0.03%以上の含有量とすることが望ましい。一方、0.5%を超えて含有させても上記の効果は飽和するのでコストが嵩むばかりである。したがって、添加する場合のVの含有量は0.03~0.5%とするのがよい。

#### 【0036】

B: 0.0001~0.005%

Bは添加しなくてもよい。添加すれば、微量で鋼の焼入れ性を向上させる作用を有する。この効果を確実に得るには、Bは0.0001%以上の含有量とすることが好ましい。一方、Bの含有量が0.005%を超えると粒界に粗大な炭硼化合物が析出して、靱性及び耐SSC性の低下を招く。したがって、添加する場合

のBの含有量は0.0001~0.005%とするのがよい。なお、この場合の含有量を0.0001~0.003%とすれば一層好ましい。

#### 【0037】

Zr: 0.005~0.10%

Zrは添加しなくてもよい。添加すれば、鋼中の不純物である窒素を炭窒化物として固定し、結晶粒微細化や析出強化による高強度化、更にはBによる焼入れ性向上効果を助長する作用を有する。これらの効果を確実に得るには、Zrの含有量は0.005%以上とすることが好ましい。一方、Zrの含有量が0.05%を超えると、たとえ上記の範囲のCaを含有させた場合であっても粗大な「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」が生成して孔食の起点となる。したがって、添加する場合のZrの含有量は0.005~0.10%とするのがよい。

#### (B) 鋼中の介在物

本発明に係る低合金鋼は、既に述べた化学組成を有するとともに、内核がAl-Ca系の酸硫化物で、且つその外殻が「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」で構成される長径が7 $\mu$ m以下の「Al-Ca-Ti-Nb-Zr系の複合介在物」を0.1mm<sup>2</sup>あたり10個以上含む必要がある。

#### 【0038】

なお、「・・・系の」炭窒化物や複合介在物とは、系の前に表示した元素の合計量が炭窒化物、複合介在物の50%以上を占めるものをいう。

#### 【0039】

Alを主体とする酸化物は微細分散効果が弱いため、「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の生成核にはなり得るものの、「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を微細分散させる作用は無い。しかし、上記の酸化物をAl-Ca系の複合酸硫化物とすることで、「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」を微細に分散させることができる。

#### 【0040】

上記Al-Ca系の複合酸硫化物は「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」よりも高温で生成するため、Ti、Nb及びZrの吸収核として作用し、Al-Ca系の介在物の内核が「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の外殻をまとった「Al-

Ca-Ti-Nb-Zr系の複合介在物」を形成する。これにより鋼中のTi、Nb及びZrの量が低減し、間接的に粗大な「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」の生成を抑制することになって、耐孔食性が向上する。

#### 【0041】

しかし、「Al-Ca-Ti-Nb-Zr系の複合介在物」そのものが粗大であると、「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」と同様に孔食の発生起点となる。特に、その長径が $7\mu\text{m}$ を超えると耐孔食性の低下が著しい。したがって、内核がAl-Ca系の酸硫化物で、且つその外殻が「Ti-Zr-Nb系の炭窒化物」で構成される複合介在物（つまり、前記「Al-Ca-Ti-Zr-Nb系の複合介在物」）の長径は $7\mu\text{m}$ 以下としなければならない。

#### 【0042】

一方、「Al-Ca-Ti-Nb-Zr系の複合介在物」の長径が $7\mu\text{m}$ 以下であっても、その数が $0.1\text{mm}^2$ あたり10個未満の場合には、孔食に対する抵抗性が小さい。したがって、本発明においては、内核がAl-Ca系の酸硫化物で、且つその外殻が「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」で構成される長径が $7\mu\text{m}$ 以下の複合介在物（つまり、前記「Al-Ca-Ti-Zr-Nb系の複合介在物」）を $0.1\text{mm}^2$ あたり10個以上含むこととした。

#### 【0043】

ここで、介在物の「長径」が任意に5視野観察し、各視野における最大寸法を平均した値を指すことは既に述べたとおりである。

#### 【0044】

なお、(1)及び(2)の発明に係る低合金鋼における鋼中介在物が前記の条件を満たすようにするには、Al-Ca系の複合酸硫化物によるTi、Nb及びZr吸収の時間を十分に確保する必要がある。このためには、鑄造時の $1500\sim 1000^\circ\text{C}$ における冷却速度を $500^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とすればよい。

#### 【0045】

##### 【実施例】

表1に示す化学組成を有する12種の低合金鋼を溶製した。

#### 【0046】

【表1】

表 1

鋼	化学組成 (重量%)											残部: Feおよび不純物				
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	Cr	Mo	Nb	V	B	Zr	N	O
A	0.27	0.28	0.32	0.0021	0.0018	0.030	0.0012	0.014	1.02	0.71	0.010	-	-	-	0.0051	0.0033
B	0.23	0.30	0.11	0.0025	0.0013	0.032	0.0011	0.015	0.58	0.31	0.011	-	-	-	0.0042	0.0031
C	0.45	0.11	0.22	0.0028	0.0012	0.030	0.0004	0.021	1.21	0.68	0.035	0.24	-	-	0.0141	0.0050
D	0.23	0.31	0.41	0.0020	0.0011	0.028	0.0028	0.044	1.01	0.53	0.032	-	0.0011	-	0.0043	0.0028
E	0.35	0.29	0.40	0.0018	0.0021	0.030	0.0024	0.009	0.49	0.33	0.011	-	-	0.020	0.0039	0.0020
F	0.40	0.31	0.29	0.0031	0.0009	0.031	0.0065	0.016	1.02	0.76	0.032	0.21	-	-	0.0081	0.0030
G	0.28	0.29	0.21	0.0022	0.0015	0.032	0.0049	0.015	0.51	0.73	0.011	0.10	0.0012	-	0.0041	0.0029
H	0.28	0.27	0.33	0.0023	0.0022	0.027	0.0015	0.016	1.01	0.69	0.005	-	-	-	0.0045	0.0026
I	0.27	0.30	0.45	0.0030	0.0011	0.031	0.0051	0.015	0.98	0.71	0.029	-	0.0013	-	0.0040	0.0043
J	0.29	0.25	0.44	0.0030	0.0030	0.036	*0.0002	0.015	0.98	0.72	0.025	-	-	-	0.0056	0.0031
K	0.27	0.23	0.44	0.0041	0.0054	0.029	*0.0079	0.018	1.04	0.71	0.031	-	-	-	0.0042	0.0027
L	0.26	0.29	0.41	0.0031	0.0022	0.028	0.0015	*0.058	1.01	0.70	0.028	-	-	-	0.0048	0.0030
M	0.27	0.26	0.45	0.0050	0.0021	0.035	10.0016	0.019	1.25	0.74	0.035	-	-	-	*0.0181	0.0046
*印は本発明で規定する範囲から外れていることを示す。																

【0047】



各鋼種それぞれ150トンの溶鋼を連続鑄造して直径220mmの丸ビレットとした。その際、鑄造時のモールド内の1500℃の溶鋼の温度が凝固して1000℃になるまでの冷却過程のモールド内の水量や鑄片冷却用の水量を制御して1500～1000℃間の冷却速度を表2に示すように種々変化させた。

【0048】

【表2】

表 2

試験番号	鋼	「Al-Ca-Ti-Nb-Zr系の複合介在物」		「Ti-Nb-Zr系の炭窒化物」	孔食発生有無	1500～1000℃間の冷却速度 (℃/分)
		長径 (μm)	0.1mm <sup>2</sup> あたりの個数	長 径 (μm)		
1	A	3.3	19	4.5	無	250
2	B	3.4	20	4.3	無	100
3	C	5.1	15	5.0	無	200
4	D	3.8	21	6.7	無	20
5	E	3.5	18	5.4	無	10
6	F	6.6	38	4.3	無	5.6
7	G	4.2	41	6.5	無	50
8	H	3.2	21	*10.3	有	1000
9	I	3.1	36	*11.5	有	1200
10	*J	*30.2	*4	*15.8	有	215
11	*K	*25.3	11	*13.4	有	250
12	*L	3.5	29	*12.1	有	300
13	*M	4.0	31	*11.8	有	250

\*印は本発明で規定する条件から外れていることを示す。

【0049】

次いで、鋼H及び鋼Iの各丸ビレットは、1250℃に加熱した後、通常の方法で熱間鍛造と熱間圧延を施し、厚さ15mmの板材とした。

【0050】

鋼 A、鋼 C 及び鋼 J ～ M の各丸ビレットは、1 2 5 0 ℃ に加熱した後、通常の方法で熱間圧延して、直径 4 0 mm の丸棒とした。

#### 【 0 0 5 1 】

鋼 B 及び鋼 D ～ G の各丸ビレットは、1 2 5 0 ℃ に加熱した後、通常の方法で熱間圧延して、厚さ 1 0 mm の継目無鋼管とした。

#### 【 0 0 5 2 】

このようにして得た板材、丸棒及び鋼管から厚さ 1 0 mm、幅 1 0 mm、長さ 1 0 mm の寸法の試験片を切出し、熱間圧延方向に垂直に切断した断面が被検面となるように樹脂埋めして鏡面研磨した後、倍率 2 0 0 倍で走査電子顕微鏡観察して介在物を調査した。すなわち、倍率を 2 0 0 倍として走査電子顕微鏡で 5 視野観察し、 $0.1\text{ mm}^2$  あたりに認められた「A l - C a - T i - Z r - N b 系の複合介在物」の長径及び数を調査した。なお、介在物の組成は E D X（エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー）で分析した。

#### 【 0 0 5 3 】

図 1 に「A l - C a - T i - Z r - N b 系の複合介在物」の典型例を示す。内核の黒色部が A l - C a 系の酸硫化物であり、外殻（黒色部の周囲の白い部分）が「T i - Z r - N b 系の炭窒化物」である。

#### 【 0 0 5 4 】

図 2 は、上記「A l - C a - T i - Z r - N b 系の複合介在物」の E D X による分析箇所を説明する図である。同図に示す合計 8 箇所について E D X による分析を行った。

#### 【 0 0 5 5 】

介在物の調査結果を 1 5 0 0 ～ 1 0 0 0 ℃ 間の冷却速度と併せて表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 6 】

次いで、前記の板材、丸棒及び鋼管から厚さ 3 mm、幅 1 0 mm、長さ 4 0 mm の腐食試験片を採取し、6 0 0 番エメリー紙で研磨後、脱気した 2 5 ℃ の 0.5 % 酢酸 + 5 % 食塩水中に 1 0 0 時間浸漬して、孔食の発生有無を調査した。表 2 に、この調査結果を併せて示した。

#### 【 0 0 5 7 】

表 2 から、本発明で規定する条件を満たす試験番号 1 ～ 7 の場合、孔食は生じておらず、良好な耐孔食性を有することが明らかである。これに対して、本発明で規定する条件から外れる試験番号 8 ～ 13 の場合には、粗大な「Al-Ca-Ti-Nb-Zr 系の複合介在物」、又は粗大な「Ti-Nb-Zr 系の炭窒化物」が生成しており、これらが孔食の起点となって耐孔食性が劣っていた。

#### 【0058】

##### 【発明の効果】

本発明の低合金鋼は、介在物を起点とする孔食の発生がなく、したがって、孔食を起点とする SSC を誘発することもないので油井やガス井用のケーシングやチュービング、掘削用のドリルパイプ、ドリルカラーやサッカークラッド、更には、石油プラント用配管等の素材として用いることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

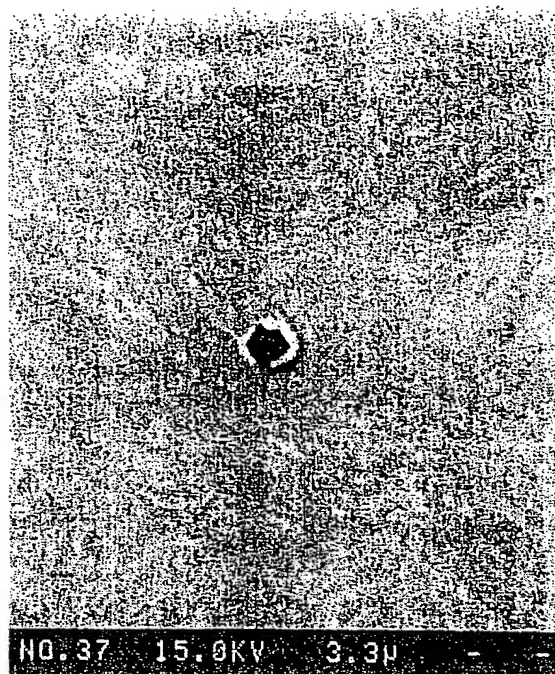
「Al-Ca-Ti-Zr-Nb 系の複合介在物」の典型例を示す図である。

##### 【図 2】

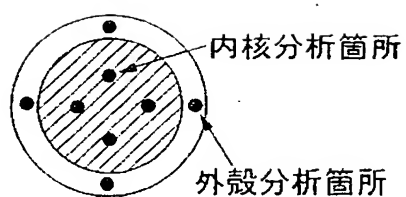
「Al-Ca-Ti-Zr-Nb 系の複合介在物」の EDX による分析箇所を説明する図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 介在物を起点とする孔食及び孔食を起点とする S S C を誘発することがない、耐孔食性に優れた低合金鋼の提供。

**【解決手段】** 質量%で、C：0.2～0.5%、Si：0.05～0.5%、Mn：0.1～1%、S：0.0010～0.01%、O：0.0010～0.01%、Al：0.005～0.05%、Ca：0.0003～0.007%、Ti：0.005～0.05%、Cr：0.1～1.5%、Mo：0.1～1%、Nb：0.005～0.1% を含み、残部はFe及び不純物から成り、不純物中の P が 0.03% 以下、N が 0.015% 以下の化学組成で、内核が Al-Ca 系の酸硫化物で、且つその外殻が Ti の炭窒化物、Nb の炭窒化物、Ti-Nb 系の炭窒化物から選択される 1 種以上の炭窒化物で構成される長径が  $7\ \mu\text{m}$  以下の複合介在物を  $0.1\text{mm}^2$  あたり 10 個以上含む低合金鋼。

**【選択図】** なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 0 9 3 7 8 8
受付番号	5 0 2 0 0 4 5 1 4 0 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 3月29日

次頁無

特願 2002-093788

出願人履歴情報

識別番号

[000002118]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友金属工業株式会社